

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-196706

(43)Date of publication of application : 08.11.1984

(51)Int.Cl.

B01D 13/00

B01D 13/04

B01D 53/22

B29D 27/00

B32B 5/18

B32B 7/02

(21)Application number : 58-069900

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 22.04.1983

(72)Inventor : ANAZAWA TAKANORI  
ONO YOSHIYUKI

## (54) HETEROGENOUS MEMBRANE AND PREPARATION THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a heterogenous membrane having voids reduced in air permeation resistance provided therein, by stretching a thermoplastic polymer having crystallizable property as a membrane material by treating the same in combination of melt-molding, heat treatment and stretching.

**CONSTITUTION:** The greatest characteristic on a manufacturing process resides in the cooling condition of a spun yarn. The range of 1W30cm below nozzle orifice is cooled only by a weak air stream and, when a polymer slow in a crystallizing speed such as polyester is used, the hollow yarn or film issued from a spinning orifice is pref. prevented from the lowering in temp. in order to prevent the cooling thereof. By the cooling in the vicinity of the spinning orifice due to the weak air stream, temp. distribution is formed between the surface and the interior of the membrane and, by stretching the hollow yarn or film in a high draft ratio, only the membrane surface is highly oriented to be brought to an oriented crystal and a structure having a laminated lamellar crystal developed in the membrane interior is formed.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-38250

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)8月29日

B 01 D 71/06  
53/22  
69/00  
B 32 B 5/18  
7/02

1 0 1

7824-4D  
7824-4D  
7824-4D  
7016-4F  
6804-4F

発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 不均質膜およびその製造方法

審 判 昭62-15915

⑯ 特 願 昭58-69900

⑰ 公 開 昭59-196706

⑱ 出 願 昭58(1983)4月22日

⑲ 昭59(1984)11月8日

⑳ 発 明 者 穴 澤 孝 典 埼玉県浦和市上木崎2-7-28

㉑ 発 明 者 小 野 善 之 埼玉県蕨市錦町2-7-24

㉒ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社㉓ 出 願 人 財団法人 川村理化学 千葉県佐倉市坂戸631番地  
研究所

㉔ 代 理 人 弁理士 高 橋 勝 利

審判の合議体 審判長 吉 村 宗 治 審判官 和 田 靖 也 審判官 嶋 矢 督

㉕ 参 考 文 献 特公 昭56-52123 (JP, B 2)

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 熱可塑性の結晶性重合体を中空糸状又はフィルム状に熔融押出製膜した後延伸および熱固定する事により製造した、断面が粗密な不均質構造を有する膜において、

(1) 該膜が直径0.01~50 $\mu$ mの細孔から成る多孔質層と、直径30 $\text{\AA}$ 以上の細孔が実質的に存在しない、厚さ0.01~1 $\mu$ mの非多孔質層とから成る不均質膜であつて

(2) 該膜の室温におけるみかけの酸素透過係数P(O<sub>2</sub>)が、同じ素材の均質膜の酸素透過係数P<sub>0</sub>(O<sub>2</sub>)の5倍以上であり、かつ

(3) 室温における酸素と窒素の分離係数 $\alpha$ (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

但し

$$\alpha(O_2/N_2) = \frac{\text{みかけの酸素透過係数 } P(O_2)}{\text{みかけの窒素透過係数 } P(N_2)}$$

が1.2以上であることを特徴とする、膜の少くとも片側表面(該膜が中空糸状の場合には外表面もしくは内表面)が実質的に非多孔質層であ

2 膜の両側表面が共に実質的に非多孔質層であ

る、特許請求の範囲1に記載の不均質膜。

3 重合体が、30%以上の到達結晶化度である、特許請求の範囲1に記載の不均質膜。

4 重合体が、ポリ-4-メチルペンテン-1、  
5 ポリプロピレン、ポリエチレン、又はポリオキシメチレン(ポリアセタール)である、特許請求の範囲1に記載の不均質膜。

5 該膜が、外径が5 $\mu$ m~1mm、膜厚が1 $\mu$ m~300 $\mu$ mの中空糸状の形状である、特許請求の範囲1に記載の不均質膜。

6 該膜が、厚さ1 $\mu$ m~300 $\mu$ mのフィルム状(平膜)である特許請求の範囲1に記載の不均質膜。

7 熱可塑性の結晶性重合体を、熔融温度がT<sub>m</sub>~T<sub>m</sub>+200 $^{\circ}$ C(但し、T<sub>m</sub>は重合体の融点を表わす)で、吐出口下1~30cmの範囲を弱い風にて冷

却する以上の冷却を行うことなく、ドラフトDfが50 $\leq$ Df $\leq$ 1500の条件で熔融押出製膜した後、必要に応じT<sub>g</sub>~T<sub>m</sub>-10 $^{\circ}$ Cで弱く熱処理し、T<sub>g</sub>-50 $^{\circ}$ C~T<sub>m</sub>-10 $^{\circ}$ Cなる温度(但し、T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表わす)で延伸倍率1.1~5.0に延伸し、次いで延伸温度~T<sub>m</sub>の温度で熱固定する事により、膜に、断面が直径0.01~50 $\mu$ mの細孔か

ら成る多孔質層と、直径30Å以上の細孔が実質的に存在しない厚さ0.01~1μmの非多孔質層から成る不均質構造を形成させる事の特徴とする、室温に於るみかけの酸素透過係数が同一素材の均質膜の酸素透過係数の5倍以上であり、かつ室温に於る酸素と窒素の分離係数が1.2以上である膜の少くとも片側表面が実質的に非多孔質層である不均質膜の製造方法。

8 溶融押出製膜が、中空糸の溶融紡糸である、特許請求の範囲7に記載の製造方法。

9 溶融押出製膜が、フィルム又はシートの溶融押出しである、特許請求の範囲7に記載の製造方法。

10 溶融押出し製膜がインフレーションによる環状平膜製膜である、特許請求の範囲7に記載の製造方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、溶融成形法により形成した、気体隔膜分離に供するに適する新規な不均質膜と、その製造方法に関するものであり、その目的は、気体分離能、気体透過速度ならびに力学的特性に優れた不均質膜と、それを従来の煩雑で非効率な製造方法とは全く異なつた方法により、能率良く生産する方法を提供することにある。

気体、水、溶液等の分離・精製・回収に気体選択透過膜や逆浸透膜、限外濾過膜を用いる、所謂、隔膜分離法は、省エネルギー効果が大きく、熱による物質の変性が生じない等の理由から、近年益々、各分野で使用されるようになってきた。気体の隔膜分離法の原理は、特定気体を先ず膜表面で選択的に吸着・収着・溶解させた後に、膜の反対側表面まで膜中を拡散し、反対側表面で脱着・脱溶解させることである。(例えば仲川勤：高圧ガス、18(9)、471(1981)に記載されている。)従つて、分離の能率を向上するには、膜中の拡散に要する時間を短縮させること即ち、分離膜を薄くする事が、高性能な気体分離膜を製造する上での課題となる。これを目的として、これまでも多くの提案がなされてきた。特に、ローブ(Loeb)らが、アセチルセルロースを膜素材とした逆浸透膜として、緻密層(スキン層)と多孔質層(スポンジ層)から成る不均質膜、所謂ローブ膜を提案(米国特許第3133132号)したことは、薄い分離層(活性層)と高い機械的強度(自己保

持能)を持った膜の実現としてその後の、隔膜分離法の発展に大きく貢献した。その後、膜素材として、セルロース、セルロースアセテート、芳香族ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリサルホン、その他多くの素材が提案され、他方、膜形態もフィルム状以外に、膜面積を多くするためにチューブ状、中空糸状にする提案がなされており枚挙にいとまがない。

10 しかし、ここで、従来の不均質膜の製造法を省みるに、これらに共通する方法は、いづれも、溶媒を用いて湿式成膜するか、半乾式湿式成膜するか of the いづれかであつた。

これらの製造方法の基本的な特徴は、重合体の溶液(ドープ)をフィルム又は中空糸状に押し出し、非溶媒中に浸漬して溶媒交換に伴う重合体の相分離によつて、多孔質膜を形成するところにある、相分離の手段としては、今日では、この他に温度を下げる方法や、ドープ液に予め高沸点の非溶媒を混入しておき、溶媒の蒸発散去により重合体が相分離する方法等様々なバリリエーションが報告されている。また多孔質層の表面に緻密層を作る方法としては、相分離を生ぜしめる前に表面のみ乾燥させて緻密層や非多孔質層を作る事により不均質膜とする方法等が知られている。このように、これらの方法は、有機又は無機の溶媒を用いるために、(1)工程、装置が煩雑である、(2)溶媒を回収、精製する必要がある、(3)膜中の残留溶媒を除去しなければならない、(4)防爆、健康管理等の公害防止対策が必要である、(5)生産性が低い(生産速度が遅い)、(6)表面緻密層の厚さ0.1μm以下にするのは相当困難である、等の共通の欠点を持つていた。

また、最近、不均質膜と同じ発想から、例えば、特開昭53-86684号公報に開示されているように、連通孔の多孔質層を支持体として、その上に厚さ0.01~0.1μm程度の非多孔性の超薄膜をコーティングした、所謂複合膜が提案されている。しかしながらこの方法は、多孔性支持体膜の製造工程と、それへの薄膜のコーティング工程は別のものであるため、両工程を連続化しにくく、前記の湿式法や半乾式湿式法よりもさらに工程的に煩雑である。また中空糸膜の場合は、多数本のマルチフィラメントを同時にコーティングして、各中

空糸に均一厚さの薄膜を形成することは、相当困難である。

以上の如く、従来の不均質膜又は複合膜とその製造方法には多くの欠点があつた。本発明者らは、透過性能と、力学的特性にすぐれた不均質膜を能率よく製造する方法として、溶媒を使用せず、生産性の高い溶融成形法で不均質膜が形成できれば、多くのメリットが得られると考え、膜素材として熱可塑性の結晶性能を有する重合体を溶融成形、熱処理、延伸等を組み合わせて処理し、所謂、ラメラ構造の高次構造物を形成し、それを延伸する事によつて膜内部に気体透過抵抗の少ない空隙を持った不均質膜を形成するという、これまでとは全く異なる方法について検討した（以後、断わらない限り、このような方法を溶融・延伸法と称することにする。）。

上述に類似の原理に基づく溶融・延伸法による連通孔の多孔質膜と、その製造法に関しては、既に、ポリプロピレン、ポリエチレンの多孔質フィルムについては特公昭46-40119号、特公昭50-2176号等の公報に開示され、ポリプロピレンの多孔質中空糸状については、特開昭52-15627号、特開昭53-38715号、ポリエチレンの多孔質中空糸については特開昭57-42919号、特開昭57-66114号、ポリアミドの多孔質フィルムについては特開昭53-143671号、ポリアミド及びポリエステルの多孔質中空糸についてはUSP3513110号等の公報に夫々開示されている。

以上に例示した溶融・延伸法による多孔質膜の共通の特徴は、いずれの膜も、細孔が膜を貫通している、所謂連通孔の多孔質膜であるという点である。さらに、これらの膜はいずれも、膜の厚み方向に一樣に細孔が分布している、所謂等方性膜であるという点で共通している。

また、これらの膜の製造方法の共通の特徴は、膜を貫通する連通孔を生成させる事を目的とし、そのために欠陥の少ない積層ラメラ結晶を発達させるために（これは弾性回復率で規定している。例えば特公昭46-40119号）いずれも、全て、熱可塑性結晶性重合体を比較的低温、高ドラフト、急冷気味に溶融成形（紡糸、押出、インフレーション）した後、必要ならば熱処理して積層ラメラ結晶を一層完全に発達させ、然る後に、冷延伸気味に延伸して連通孔を発生させ、熱固定する事で

ある。

本発明者らは、溶融・延伸法について各工程で生成する高分子重合体の微細構造と、各工程での加工因子との関係について詳細に検討した所、驚くべき事に、高ドラフト気味、弱い冷却条件による溶融成膜の後、必要に応じて積層ラメラ結晶の完全な発達には十分過ぎない程度の熱処理をほどこし、冷延伸気味に延伸し、熱固定する事によつて、単なる等方性多孔質膜ではなく、孔径が0.01~50 $\mu$ mの細孔を有する多孔質層の表面に実質的に細孔を有しない非多孔質の薄膜層を形成した、所謂不均質膜を製造する事が可能である事を見出した。

従来、ローブ膜のように、湿式法又は半乾式湿式法でしか得られなかつた不均質膜を、溶融・延伸法で一挙に形成できることは画期的なことであり、本発明者らは、各工程について、さらに鋭意検討を進めた結果、気体分離に優れた性能を持つ不均質膜と、その製造方法に関し、結論に至つたので、ここに提案するものである。即ち、本発明は先ず第1に、熱可塑性の結晶性重合体を高ドラフト、弱冷却条件で中空糸状に溶融紡糸するか、又はフィルム状に溶融押出し製膜後、延伸、及び熱固定する事により製造した断面が粗密な不均質構造を有する膜において、該膜が直径0.01~50 $\mu$ mの細孔から成る多孔質層と、直径30 $\text{\AA}$ 以上の細孔が実質的に存在しない厚さ0.01~1 $\mu$ mの非多孔質層とからなる不均質膜であつて、室温に於るみかけの酸素透過係数が同じ素材の均質膜の酸素透過係数の5倍以上であり、かつ室温における酸素と窒素の分離係数が1.2より大である事を特徴とする不均質膜の提案と、第二として、その製造方法は、到達結晶化度が30%以上である熱可塑性の結晶性重合体を、溶融温度が融点 $T_m \sim T_m + 200^\circ\text{C}$ 、ドラフト $D_f$ が $50 \leq D_f \leq 1500$ で、吐出口付近を弱く冷却する条件で、中空糸状またはフィルム状に溶融押出し製膜した後、必要に応じ $T_g \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ で熱処理を行ない、 $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ なる温度、延伸倍率1.1~5.0にて一軸延伸し、延伸温度以上融点以下の温度で熱固定する事により、中空糸膜又は平膜に、膜断面が非多孔質層と多孔質層からなる不均質構造を形成させる事を特徴とする、室温に於るみかけの酸素透過係数が、同じ素材の酸素透過係数の5倍以上であり、

かつ室温に於る酸素と窒素の分離係数が1.2より大である不均質膜の製造方法を提供するものである。

ここで云う「みかけの透過係数」とは、不均質膜における非多孔薄膜層の厚さの確認が困難なため、不均質膜全体（非多孔質層＋多孔質層）の厚みを膜厚とみなして算出した透過係数の事である。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

膜の構造は、古くから細孔を有しない非多孔「均質膜」と「多孔質膜」に分けられ、多孔質膜は細孔が膜を貫通している「連通孔膜」、空隙の細胞が膜面の一方にのみ開いている「半連通孔膜」、及び空隙の細胞が各々独立しており、表面に対しても開いていない「独立気泡膜」の三者に分類されて来た。一方、近年ローブ膜等の複雑な構造を持った膜が提案されるようになり、新たな分類として、膜の厚み方向に構造の変化がない「等方性膜」、断面に何らかの構造を有する「不均質膜（非対称膜とも云う）」、また異なる素材を張合せて成形された「複合膜」等の表現が用いられている。

本発明の膜の代表的な構造は、多孔質層（スポンジ層とも云う）の表面に、気体分離の活性層となる、事実上細孔を有しない非多孔質の薄膜層（緻密層とも云う）を形成した不均質膜であつて、前記の旧分類によれば「半連通孔膜」あるいは「独立気泡膜」に分類されるものであるが、これらの表現は本発明になる膜の構造を正確に表現しているとは言い難い。

本発明による不均質膜は溶融成形時の冷却条件その他の製造条件によりその構造を作り分ける事ができる。即ち、典型的な例を挙げると、(A)連通孔である多孔質層の両側表面に、細孔を有しない薄膜層が形成された不均質膜、及び(B)連通孔である多孔質層の片側表面（膜が中空糸膜の場合には外側表面又は内側表面）に細孔を有しない薄膜層が形成された不均質膜である。これら(A)又は(B)のバリエーションとしては、膜のいずれか一方の表面が部分的にせよ非多孔質層となつており、その結果連通孔の多孔質層における個々の細孔が膜のどちらか一方の表面に開いていて、反対側表面は緻密な薄膜で蔽われている半連通孔であるため、該膜を透過する気体は、1回以上非多孔質膜を透

過するような構造を持つ不均質膜も製造可能である。

膜の不均質構造や表面薄膜の存在は、走査型電子顕微鏡（SEM）による膜表面及び膜断面の観察により、直接確認することができる。

本発明による不均質膜のさらに微細なモルホロジー的構造や、不均質構造の生成の理由については確たる事は不明であるが、以下のように推定される。本不均質膜に於ける内部の多孔質層については、例えば前記特公昭46-40119号公報において述べられているような、連通孔の多孔質膜を成形するための原理と同じ原理に基くものと思われる。

即ち、熱可塑性の結晶性重合体を適度の応力下で適度の温度勾配を持たせて溶融押し製膜する事により、膜の引取方向とは直角に積層ラメラ結晶が発達する。得られた膜を必要に応じ、熱処理することによつて、結晶を発達させ、その後延伸すると積層ラメラ結晶間に該層を貫通するような空隙が生じる。これを熱固定すると、応力を解いても生成した細孔が再び閉じる事なく固定される、というものである。一方、表面非多孔質、薄膜層についても分子論的、モルホロジー的な構造については現在のところ不明であるが、製造上の特徴等から推定するに、膜表面に於ける分子鎖の高配向に基く、繊維構造を持った配向結晶であろうと考えられる。

勿論、本発明は、これらの生成機構の理論的推定によつて限定されるもので、無い事は云うまでもない。

ところで、高分子重合体の非晶もしくは球晶の発達したフィルム等をT<sub>g</sub>以下で延伸すると、条件により、内部に微少な空隙（ポイド）が発生する事は周知の事実である。そして、このポイドは所謂独立気泡である事が知られている。しかしながら、フィルム又は中空糸に從來知られている様な方法でポイドを発生させ、気体を透過させると、気体透過速度はむしろ減少する場合が多く、増加してもせいぜい3倍程度に向上するに止まる。これは、ポイドが発生する様な条件では、結晶の微結晶化と再配列が生じ、気体の透過が妨げられる為と考えられる。

本発明の不均質膜は、上記のような所謂ポイドの生成した独立気膜膜とは結晶構造等のモルホロ

ジ的にも、気体透過性の面でも全く異なるものである。

高分子（重合体）膜による気体分離（濃縮も含む）は膜に存在する細孔の大きさの違いによって、次の様な異なる原理に基づくと考えられている。即ち、

(1) 膜に約30Å以上の細孔が存在しない場合には「溶解・拡散流れ」により透過し、気体の透過係数 $P_0$ （単位は $\text{cm}^3$  (STP)  $\cdot$   $\text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ ）は各々の気体について、重合体に個有の値となり、透過速度 $R \equiv P_0 / L$ （単位は、 $\text{cm}^3$  (STP)  $/ \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 、 $L$ は膜厚；単位は $\text{cm}$ ）は膜を薄くするほど大となる。また例えば酸素と窒素に関する分離係数 $\alpha (O_2 / N_2) \equiv P_0 (O_2) / P_0 (N_2)$ （ $P_0 (O_2)$ 、 $P_0 (N_2)$ はそれぞれ酸素、窒素の透過係数）も又、重合体に個有の値となり、膜厚にかかわらず一定となる。また、 $\alpha (O_2 / N_2)$ は現在知られている全ての汎用高分子について1以上であり、通常は2~15の値を持つ。即ち、細孔の無い高分子重合体膜に空気を透過させれば酸素が富化される。

(2) 気体が、膜に存在する直径約30Å~平均自由行程（通常約0.1 $\mu\text{m}$ ）の細孔を通って透過する場合は「クヌーセン流れ」が主体となり、分離係数（みかけの透過係数の比）は気体の分子量の比の平方根に逆比例する。即ち $\alpha (O_2 / N_2) = \sqrt{28 / 32} = 0.935$ となり、透過空気は酸素貧化空気となる。

(3) 膜を貫通する細孔の直径が平均自由行程より大の場合は「ポアズイユ流れ」と呼ばれ、 $\alpha (O_2 / N_2) = 1$ となつて透過空気の組成には変化が無い。

膜厚方向に多孔質層と非多孔質層とから成る不均質膜を気体が透過する場合には、非多孔質膜層の透過が律速段階となり、透過速度や分離係数は、実際上非多孔質膜層による「溶解・拡散流れ」によつて決定される。

不均質膜の気体透過性能を決定する非多孔質膜層の膜厚 $L$ は直接測定する事は通常困難であるので、膜厚を考慮しなくて良い透過速度 $R$ 又は、 $R$ に不均質膜の見かけの膜厚（非多孔質層+多孔質層）を掛けて得た「みかけの透過係数」 $P$ （単位は透過係数と同じ）の大小で膜の透過性能が比較される。みかけの透過係数もまた非多孔質膜層が

薄いほど大きな値になる。非多孔質膜層の厚さは、ピンホールが存在する場合であつても、酸素及び窒素の透過係数及びみかけの透過係数の測定値を用い、連立方程式を解く事により得た次式により見積る事ができる。

$$L = \left\{ 1 + \frac{(\alpha - \alpha') \beta}{\alpha (\alpha' - \beta)} \right\} \times \frac{P_0 (O_2)}{P (O_2)} \times L_t \times \frac{A}{N}$$

但し

$$\alpha = \frac{P_0 (O_2)}{P_0 (N_2)} : \text{均質膜の分離係数}$$

$$\alpha' = \frac{P (O_2)}{P (N_2)} : \text{分離係数の測定値}$$

$$\beta = 0.935 : \text{クヌーセン流れの分離係数}$$

$$P_0 (O_2), P (O_2) : \text{酸素透過係数}$$

$$L_t : \text{不均質膜のみかけの膜厚（単位は任意）}$$

$$A : \text{不均質膜の（みかけの）表面積に占める非多孔質膜部分の存在割合}$$

$$N : \text{気体が透過する非多孔層の数}$$

$$L : \text{不均質膜における非多孔層の厚み（層が複数層ある場合には一層あたり）（単位は $L_t$ と同じ）}$$

本発明の膜はみかけの酸素の透過係数が均質膜の酸素透過係数の5倍以上のものである。即ち非多孔質膜層にピンホールが無いとすれば、その厚さはみかけの膜厚の1/5以下、最も薄い場合には約100Åにする事ができる（但この場合ピンホールが多少発生する）。

ピンホールが生じると、みかけの透過係数は向上するものの、同時に分離係数が低下するから、分離係数の測定により、ピンホールの有無を知る事ができる。本発明では分離係数が1.2以上で、その素材の本来的な分離係数の値（ピンホールが無い場合の値）までの分離能を持つ膜を提供する事ができる。

酸素/窒素の分離係数 $\alpha (O_2 / N_2)$ が1.2に満たない場合は、多数のピンホール（連通細孔等）が非多孔層に生成し、ここを通つて膜を透過する割合が、非多孔質膜層を溶解・拡散によつて透過する部分に対し無視できない量に達している事を示しており、分離係数1.2以下では性能的にも実用に供し得ない。

以上から判る様に、高い分離係数を実現しようとするれば、膜を貫通した直径約30Å以上の細孔（ピンホール）の発生は極力抑制すべきである。

この意味で溶融・延伸法による連通孔多孔質膜とは、その目的が全く異なる。又気体分離装置を低廉、コンパクトにする為、透過速度を上げようとすれば分離に寄与する非多孔薄膜層（気体分離の活性層）を薄くし、かつ内部の多孔質層をできるだけ完全な連通孔として、独立気泡の発生を抑える事が必要となる。

但し、独立気泡が存在することによつて、気体分子が通過すべき非多孔薄膜層がミクロ的にみて複数層となる場合でも、その複数層の総和による膜厚が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であれば、本発明の目的は達し得るから、その様な膜も本発明に含まれるものとする。例えば、表面（境界面）が $100 \text{ \AA}$ 未満の超薄膜である場合や、表裏共にピンホールが多数存在する場合でも、その付近に独立気泡が存在して本発明の膜機能を有するに至っているものがあり得る。

即ち溶融延伸法によつて、良好な気体分離性能を持った不均質膜を製造する本発明の技術的なポイントの第一点は、各工程の条件を最適にする事によつて、非多孔層のピンホールを抑制しつつ層を薄くする事であり、ポイントの第二点は、多孔質層に、気体透過抵抗の小さな連通細孔を形成させる事である。

本発明の不均質膜において、多孔質層（スポンジ層）における細孔の孔径は $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ が適当であり、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。孔径が $0.01 \mu\text{m}$ 以下では多孔質層の空孔率を大きくする事が困難であり、また細孔を通過する気体透過抵抗が大となり、高い透過速度を持つ不均質膜が得られない。孔径が $50 \mu\text{m}$ 以上になると、スポンジ層の表面に形成された非多孔質の薄膜が破れ易くなり、不均質膜にピンホールが多発し分離能の優れた不均質膜を得る事が困難となる。

細孔の孔径を決定するのは溶融紡糸又は溶融押出し工程における引取り応力が最も大きな要因であり、応力が大きいほど細孔径は小さくなる。即ち重合体が高分子量である場合、溶融温度が低い場合、ドラフトが大の場合、冷却が比較的強い場合等には孔径の小さな多孔質層になる。

また本発明の不均質膜において、非多孔薄膜層の厚さは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が適当である。厚さ $0.01 \mu\text{m}$ 以下にすると薄膜にピンホールが多発し分離能の優れた不均質膜が得られないし、厚さが $1 \mu\text{m}$ 以上で

は透過速度（又はみかけの透過速度係数）が低くなり気体分離膜の用に供するには、性能的に不十分となる。

本発明の不均質膜の形状は、使用目的に応じて任意に選ぶ事ができる。例えば中空糸、チューブラー、平膜状の形態にする事が可能である。中空糸状（チューブラーも含む）の外径は $5 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ が適当であり、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましい。外径 $5 \mu\text{m}$ 以下あるいは $1 \text{ mm}$ 以上の中空糸状の不均質膜を製造する事も可能であるが、製造コスト、膜性能等に於て劣つたものとなり、メリットが無い。膜厚（中空糸状の場合は肉厚）は $1 \sim 300 \mu\text{m}$ が適当である。 $1 \mu\text{m}$ 以下では力学的強度が得にくく、 $300 \mu\text{m}$ 以上ではみかけの透過係数の低下を招く。膜厚に関して、平膜（フィルム）の場合も同様である。

二種以上の気体の混合物から、隔膜分離法によつて、選ばれた気体を分離（濃縮も含む）しようとする場合、分離装置の性能として、好ましい気体選択性、良好な濃縮率、高い透過速度が要求されるが、これらの性能は大部分、分離膜の性能によつて決定される。本発明の不均質膜は、気体の分離膜として良好な性能を持つものである。気体分離の選択性は分離係数 $\alpha$ で表わす事ができ（三種以上の混合ガスから一種以上を分離する場合も同じである。）、この値は非多孔薄膜透過による溶解・拡散流れのメカニズムに従う限り、即ち細孔透過による分離で無い限り、基本的に素材の高分子重合体に固有の値となる。但し、素材の重合体の立体規則性（タクティシティー）や、結晶化度、それに結晶の種類・寸法・配列の様子といったモルホロジー的な違いによつても多少変化するようである。

従つて、本発明の不均質膜は、使用目的の系（混合気体の種類や混合比と分離（濃縮もしくは除去）対象となる気体の種類等）に適する素材（重合体）を選んで製造する事ができる。

本発明の不均質膜を用いる事のできる気体分離の系としては、例えば空気から酸素富化空気の製造、燃焼廃ガスからの $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ の回収、廃ガスからのアンモニアの回収、廃ガスからの $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ の除去、 $\text{CO}/\text{O}_2$ の分離、 $\text{H}_2/\text{CO}$ の分離、 $\text{H}_2/\text{O}_2$ の分離、 $\text{He}$ 等の不活性気体の分離回収、メタン/エタンの分離等が挙げられるが、これらに限

定されるものではない。

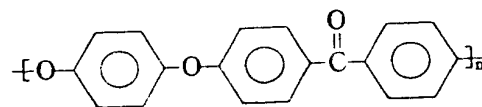
本発明の膜はまた、液体に溶解した気体の選択的除去、混合気体中の選ばれた気体の液体への選択的溶解、混合液体からの選ばれた液体の分離（所謂液-液分離）等、非多孔薄膜の透過によつて実現される分離、濃縮に用いる事ができる。

中でも $O_2/N_2$ 分離による、空気からの酸素富化空気の製造に対して、本発明の膜は特に有用である。酸素富化空気は医療用や、燃焼用空気として利用価値の高いものであるが、これらの目的に用いるためには、富化空気の酸素濃度と共に、酸素富化空気の発生速度が高い事が非常に重要である。即ち酸素透過速度の大きな膜が求められる。本発明の膜及び製造法はこれらの要求に対し、以下の様な非常に優れた特徴を備えている。即ち、①酸素透過係数 $P_o(O_2)$ 、及び分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ に優れた素材を用いる事ができるため高濃度酸素が得られる（例えばポリ-4-メチルペンテン-1： $P(O_2)=1.3 \times 10^{-8}$ 、 $\alpha(O_2/N_2)=3.6$ ）、②気体分離の活性層である非多孔薄膜の厚さを非常に薄く（例えば約500Å）する事ができ膜表面積当りの透過速度を大きくできる、③膜表面積の大きな、細い中空糸膜を形成する事が可能である（例えば中空糸の外径30 $\mu m$ の場合、1 $m^2$ 当りの表面積 $\approx 1 \times 10^5 m^2$ となり平膜の約100倍）、④細い中空糸に於ても機械的強度が高い。即ち膜にかける圧力（一次圧）を大きくする事ができる。⑤製造工程が単純で、生産性が高いため安価である。等である。特に上記特徴の②～⑤は湿式法、半乾式湿式法により製造した不均質膜に無い特徴であり、透過速度、酸素富化濃度等の総合的な膜性能に於てこれまで知られている、湿式法、半乾式湿式法により製造された不均質膜やその他の複合膜を凌駕する性能を持つ分離膜である事を示すものである。上記の特徴は、酸素富化膜として使用される場合に止まらず、他の気体の分離等に於ても発揮される事は言うまでもない。

本発明の膜は、その表面へのNi、Ag、Pd等の金属の蒸着、ポリビニルピリジン、ポリエチレングリコール等の重合体のコーティング、あるいはまたスポンジ層への液状ポリエチレングリコール等の液体の含浸等の処理を施し、さらに高い分離係数を持つ気体分離膜として用いる事ができる。

次に本発明の製造方法について述べると、本発

明で用いる膜素材は、到達結晶化度30%以上の熱可塑性の結晶性重合体であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどのビニル重合体、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化ビニルエチレン/四弗化エチレン共重合体などの弗素系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレートなどのポリエステル、ポリ-4、4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリメチレンスルフィドなどのポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンカルコゲナイド、



の構造をもつポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等である。

また、これらの重合体相互のブレンド、共重合体で、到達結晶化度が30%以上のものや、上記重合体を70%以上含有する組成物も本発明に用いる事ができる。

中空糸の熔融紡糸温度（もしくはフィルムの溶融押出温度）は重合体の融点 $T_m$ より高く、融点を200℃以上越えない事が好ましい。好適な紡糸（又は押出）温度は重合体の結晶化速度、重合体の分子量、冷却条件、紡糸速度やドラフト率、それに後の工程の処理条件によつて異なり、一般的に言つて、結晶化速度の遅い重合体や低分子量の重合体を用いる場合、紡糸速度やドラフト率が比較的小さい場合等には、低い温度が好ましい。融点より200℃以上高い温度では気体の透過速度が大きな膜を得る事は困難である。

押出速度、引取速度比即ちドラフトは50～1500が好ましい。高分子量の重合体の場合には50～200の比較的低いドラフトが適当であるが、一般的には100以上が好ましい。ドラフトが1500を越える高ドラフトを行おうとすると、通常の太さの



中空糸膜を作るのに大口径の紡糸ノズルを必要とし、マルチ紡糸に当って押出機の大型化を招き、工業上好ましくない。

押出し速度は比較的任意に選択できる。遅過ぎると糸切れが生じ易くなるが、装置的な要求に合わせて決定できる。

中空糸紡糸用ノズルは、円環型、ブリッジ型等の通常の中空糸紡糸用ノズルを用いる事ができる。フィルム押出用ダイはTダイやインフレーション用の円環状ダイ等通常用いられるフィルム、シート用ダイを用いる事ができる。

中空糸の外径は、ノズル寸法やドラフト等によって $5\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ に設定する必要がある。 $5\mu\text{m}$ 以下および $1\text{mm}$ 以上では透過速度の大きな不均質膜を得る事が困難となる。中空糸又はフィルムの膜厚も、同様にして $1\sim 300\mu\text{m}$ に設定する必要がある。この範囲外では良好な不均質膜が生成しにくく、気体透過速度が小さくなる。

本発明における、製造工程上の最大の特徴は紡出糸（又は押出フィルム）の冷却条件にある。

既に知られている熔融延伸法による連通多孔質膜の製造には、紡出糸（又は押出フィルム）を冷風等によつて急冷する事が重要な特徴であるが、本発明に於ては所謂急冷を行なつてはならない。本発明においてはノズル口（又はダイ出口）下 $1\text{cm}\sim 30\text{cm}$ の範囲を弱い風にて冷却するに止め、融点以下にまで冷却固化した部分をさらに積極的に冷却する事は避けるべきである。本発明において、冷却という文言は必ずしも紡出糸を室温以下の雰囲気中に保持することを意味しない。熔融ポリマーの $T_m$ 或いは $T_g$ に応じて、結晶化の進行状況をみながらき細かく徐冷することがポイントとなる。冷却の方法は、せいぜいやや低温の風を弱く当てるか、場合により室温以上の温度に保持する程度である。例えば、ポリエステルの様な結晶化速度の遅い重合体の場合には、適度の冷却を防ぐため、吐出口より出た中空糸又はフィルム状を室温以上の温度で冷却することが好ましい。重合体がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4メチルペンテン1、ポリオキシメチレン等の結晶化速度の速い重合体の場合や融点の高い重合体の場合には冷却風を当てるという積極的な冷却を行わず、紡出糸（又は押出フィルム）を高ドラフトで巻取るだけでも良い。紡出糸（又は押出フイ

ルム）が冷却される周囲温度、及び冷却温度は、重合体の種類や冷却風の強度等の紡糸（又は押出し）条件や引続く工程との関係で最適値が決定されるが、一般的には $T_g-50^\circ\text{C}\sim T_m-50^\circ\text{C}$ が好ましい。冷却風による急冷を行なつたり、周囲温度が $T_g-50^\circ\text{C}$ 以下と低い場合、あるいは周囲温度や冷却風温度が $T_m-50^\circ\text{C}$ 以上と高い場合には、断面が疎密の構造を持つ良好な不均質膜は得難く、内部スポンジ層に十分空孔が生成していないか、あるいは表面にまで連通細孔（ピンホール）が生成した多孔質膜となり好ましくない。

本発明の膜は、吐出口付近で徐冷される結果、膜表面と内部に温度分布を作り、これを高ドラフトで延伸する事によつて膜表面のみが高度に配向して配向結晶となり、膜内部に積層ラメラ結晶（あるいはその核）が発達した構造をとっているものと推定される。

以上の様にして得られた中空糸又はフィルム状は必要により熱処理を行なう。ポリオレフィンの様に結晶化速度の速い重合体の場合には、徐冷条件の紡糸（又は押出）工程に於て、結晶化が進行しているため、必ずしも熱処理は必要ではないが、ポリエステルの様に結晶化の遅い重合体では熱処理を行なう事が必要である。またポリオレフィン等の場合であつても紡糸条件では若干急冷気味にしておき、短時間の（数秒～数十秒）熱処理を行なう方が膜性能や製品の均一化の面からは有利である。熱処理温度は $T_g\sim T_m-10^\circ\text{C}$ が適当である。熱処理を高温・長時間の条件で十分行ない過ぎると、不均質膜にピンホール（連通細孔）が多く発生するので好ましくない。これは膜表面の高配向部分から膜内部のラメラ結晶へ分子鎖が取込まれる事により、表面薄膜が消失するためと考えられる。

熱処理の方法としては加熱ローラー、熱風炉、赤外炉等通常用いられる加熱方式を採用できる。また乾熱方式だけでなくスチームや湿式加熱であつてもさしつかえない。

熱処理を行なつた中空糸（又はフィルム状）は、かなり大きな弾性回復率（ $\equiv 100\times$ 回復量／変形量）を示す。本発明の不均質膜製造条件では、この値は通常 $20\sim 70\%$ （室温、 $50\%$ 伸長時）である。

熱処理した中空糸もしくはフィルムは、延伸す

る事によつて膜内部に空隙を発生させ、スポンジ層を形成させる（この工程を冷延伸工程と呼ぶことにする）。冷延伸温度は、低過ぎると表面薄膜層が破れ、ピンホールが生じるから  $T_g - 50^\circ\text{C} \sim m - 10^\circ\text{C}$  が好ましい。さらに気体透過速度を増す為に、冷延伸に引続いて緊張を緩める事なく、冷延伸温度より高く  $T_m - 10^\circ\text{C}$  以下の温度で延伸を行つても良い（この工程を熱延伸工程と呼ぶことにする）。延伸倍率DRは冷延伸と熱延伸を合わせて1.1~5.0が適当である。小さ過ぎると内部スポンジ層の空隙が十分開かず、また大き過ぎると表面薄膜が破断し、ピンホールになると共に、内部スポンジ層も構造の破壊により気体透過しにくくなり気体分離性能の劣る膜となる。

冷・熱延伸は自由巾一軸延伸でも、一定巾一軸延伸であつても良いし、中空糸又はフィルムをローラーにより連続的に延伸しても良い。延伸温度が  $T_g$  付近以下の低温に於ては延伸速度が速すぎると非多孔層にピンホールが多く発生する。一般には延伸速度は0.1~300%/秒が好ましい。また連続延伸に於ては延伸区間を短かくする、直径の小さなローラーを用いる延伸バーを使用する等の方法により、延伸点を固定、または延伸範囲を狭くする事が、製品の均一化の点で有利である。

内部スポンジ層（多孔質層）における細孔の孔径は、膜表面をイオンエッチングする事により表面薄膜を除去した後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察するか、液体窒素温度で延伸方向に平行又は斜めに切断し、その断面をSEM観察する事によつても判定する事ができるが、本発明の製造方法では細孔の短孔径が0.01~10 $\mu\text{m}$ になる様に設定する事が好ましい。孔径の調節は紡糸（又は押出）時の応力条件と、冷・熱延伸の条件により、適当な値に設定する事ができる。

冷・熱延伸によつては、中空糸又はフィルムの断面積はほとんど低下しない。従つて見かけ密度が低下する事になる。これは膜内部に空隙が生じ、多孔質になつた事を示している。

冷・熱延伸により生じた細孔が、応力を解いても固定されるように、熱固定を行なう事が好ましい。熱固定温度は冷一及び熱延伸の温度以上である事が必要である。熱固定時間は1秒以上緊張下で行なう事が望ましい。熱延伸を行なつた場合には、熱固定は必ずしも必要でないし、この場合は

無緊張下で熱固定を行なつても性能上の劣化は僅少である。また冷延伸のみ行ない、熱延伸を行わない場合でも、中空糸又はフィルムを緊張状態で用に供する場合には熱固定を省略する事ができる。

以上の様な工程によつて、気体分離性能に優れた不均質膜を得る事ができる。上に述べた製造方法の説明は膜形態（及び製造方法）について中空糸及びフィルムについて行なつたが、これは膜の代表的な形態（及び製造方法）について述べたものであり、狭義に解釈されるべきもので無い事は明白である。例えば、フィルムがインフレーションによる環状平膜であつても（この場合はフィルムを二枚一度に処理する事になる）、中空糸が円環以外の異形断面糸であつても本発明の工程は全く同様である。

また本発明の不均一膜製造方法は、工業的には連続法で製造するのが有利である事は論をまたない。

次に本発明を、実施例を用いてさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

メルトインデックス（MI）26のポリマー4-メチルペンテン-1を直径5mmのブリッジタイプの中空糸用ノズルを用いて紡糸温度290 $^\circ\text{C}$ 、引取速度580m/分、ドラフト420で紡糸を行ない、外径51 $\mu\text{m}$ 、膜厚9.8 $\mu\text{m}$ の中空糸を得た。この時、ノズル口下3~8cmの範囲を温度25 $^\circ\text{C}$ 、風速1m/秒の横風で弱い冷却を行なつた。得られた中空糸を190 $^\circ\text{C}$ 、定長条件でローラーにより連続的に第1表に記載の時間だけ熱処理を行なつた後、室温下ローラー間5cm、延伸速度50%/秒で40%延伸し、緊張を解かずに190 $^\circ\text{C}$ で3分間熱固定を行なつた。得られた中空糸の外径および肉厚は紡糸した未延伸中空糸と同じであつた。SEM観察によると、中空糸の外表面、内表面のどちらにも30 $\mu\text{m}$ 以上の空孔は存在せず、中空糸を傾めに切断した断面には平均孔径約1 $\mu\text{m}$ の空孔の存在が認められた。得られた中空糸の酸素、窒素の透過係数及び分離係数を測定した。測定条件は、1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で中空糸の内部から加圧し、外側へ透過して来るガスの流量を測定した。膜厚及び膜面積は中空糸の断面寸法より求めた。その結果を非多孔質膜の参考例と共に第1表に示した。最も適当な熱処

理を行なった試料（実施例 1-3）は非多孔均質膜の中空糸と比較して、分離係数はほとんど低下せず、みかけの酸素透過係数が約23倍に増加している事から、非多孔薄膜により気体分離されている事が判る。非多孔薄膜が膜の両面に成形されて 5  
いて、薄膜部分の有効膜面積が50%と仮定すると、非多孔薄膜層の厚さは約0.1 $\mu$ mと計算される。また第1表から、熱処理時間が長いと分離係数が低下し、透過速度は大きくなる事が読み取れる。これは、ピンホールが多数発生し、これを通 10  
過する割合が増すためであろう。なお若干長目の熱処理を行なった試料（実施例 1-4）は、SEMにより、膜表面（外表面及び内表面）に 1  
cm<sup>2</sup>当たり約10<sup>7</sup>個の、平均孔径約0.2 $\mu$ mの細孔が観察されるが、O<sub>2</sub>透過速度は細孔の孔径及び密度 15  
から計算される値に比べ1桁以上小さい。これ\*

\*は、膜表面に見られる細孔の大部分は、反対側表面の非多孔質層によつて遮ぎられ、裏まで貫通していない事を示している。

#### 比較例 1

紡糸工程に於てノズル口下3~53cmの範囲を温度18℃、風速3.5m/秒の横風で急冷した以外は実施例1と同じ方法により中空糸膜を形成した。得られた中空糸の気体透過を測定すると第2表に示される様に、熱処理時間が短かいとみかけの透過係数が小さく、長いと連通孔の開裂によつて分離係数が低くなる。即ち、不均質膜の形成には紡糸時の冷却条件が重要であつて、連通孔の多孔質膜を形成するに好適な紡糸条件によつて得た未延伸中空糸を、単に連通孔多孔質膜を形成するに十分な熱処理を行うのみでは良好な気体分離性能を持った不均質膜は得られない事を示している。

第 1 表

番号	熱処理時間 (秒)	O <sub>2</sub> 透過係数 P(O <sub>2</sub> ) (注1)	N <sub>2</sub> 透過係数 P(N <sub>2</sub> ) (注1)	分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ (-)	透過倍率 (注2)
実施例1-1	0	$4.5 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-9}$	3.6	3.4
// 1-2	1	$7.8 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-9}$	3.6	5.8
// 1-3	5	$3.1 \times 10^{-8}$	$8.9 \times 10^{-9}$	3.5	23
// 1-4	30	$5.0 \times 10^{-8}$	$2.9 \times 10^{-8}$	1.7	36
// 1-5	1800	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-7}$	1.2	97
均質膜(注3)	—	$1.3 \times 10^{-9}$	$3.6 \times 10^{-10}$	3.6	(基準)

(注1) みかけの透過係数。単位はcm<sup>3</sup>(STP)・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg。

(注2) みかけのO<sub>2</sub>透過係数の均質膜の透過係数に対する比。

(注3) 実施例1の紡出糸(非多孔均質膜)の値。文献値と一致する。

第 2 表

番号	熱処理時間 (秒)	O <sub>2</sub> 透過係数 P(O <sub>2</sub> ) (注1)	N <sub>2</sub> 透過係数 P(N <sub>2</sub> ) (注1)	分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ (-)	透過倍率 (注2)
比較例1-1	0	$1.5 \times 10^{-9}$	$4.2 \times 10^{-9}$	3.6	1.1
// 1-2	1	$1.9 \times 10^{-9}$	$6.6 \times 10^{-7}$	2.9	1.4
// 1-3	5	$9.5 \times 10^{-8}$	$8.6 \times 10^{-5}$	1.1	71
// 1-4	30	$3.4 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-6}$	0.95	2500
// 1-5	1800	$8.3 \times 10^{-5}$	$8.8 \times 10^{-5}$	0.93	62000

(注1) みかけの透過係数。単位はcm<sup>3</sup>(STP)・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg。

(注2) P(O<sub>2</sub>)/Po(O<sub>2</sub>)

#### 実施例 2

本実施例では、紡糸工程に於て、積極的な冷却

操作を行なわなくても、気体分離に適する不均質膜が形成可能である事を示す。

紡糸工程に於て、積極的な冷却操作を行なわない事、及び紡糸速度840m/min、ドラフト610である事以外は実施例1-3と同じ方法により中空糸膜を形成した。得られた中空糸膜は、表面には孔径30Å以上の細孔は観察されず、気体透過試験の結果は $P(O_2)=1.9 \times 10^{-8}$ 、 $P(N_2)=5.2 \times 10^{-9}$  (単位は前出)  $\alpha(O_2/N_2)=3.6$ 、 $O_2$ 透過速度の向上比14であつた。なお、熔融紡糸によつて得られた中空糸の室温における弾性回復率は34% (50%延伸時)であつた。

### 実施例 3

紡糸工程に於て、巻取速度によりドラフトを変化させた以外は実施例1-3と同じ方法で調製した中空糸膜の気体透過能を第3表に示した。

第 3 表

番号	引取速度 (m/分)	ドラフト (—)	分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$	透過 倍率 (注1)
実施例3-1	70	51	3.6	3.5
3-2	150	109	2.1	16
3-3	300	220	2.8	41
3-4	580	420	3.5	23
3-5	1300	940	3.1	18

注:  $P(O_2)/Po(O_2)$ 、即ち、均質膜の酸素透過係数 $Po(O_2)$ に対する、みかけの酸素透過係数 $P(O_2)$ 。

### 実施例 4

メルトインデックス9.0、密度0.91のポリプロピレンを直径5mmのブリッジタイプの中空糸用ノズルを用いて、紡糸温度240°C、引取速度580m/分、ドラフト370、冷却風無し、周囲温度23°Cの条件で紡糸を行ない、外径58μm、膜厚10.2μmの中空糸を得た。得られた未延伸中空糸を、熱処理は行わずに室温で40%延伸し、緊張を保つたまま140°Cで3分間熱固定を行なつた。このようにして得られた中空糸のみかけの気体透過係数は $P(O_2)=1.5 \times 10^{-8}$ 、 $P(N_2)=4.9 \times 10^{-9}$  (単位は前出)、 $\alpha(O_2/N_2)=3.0$ 、 $O_2$ 透過速度の向上比11倍であつた。PP非多孔均質膜の $\alpha(O_2/N_2)$ は3.0であるから、熱処理を行なわなくても、良好な気体分離膜が形成される事が判る。

### 実施例 5

紡糸条件に於て、自然吸入による直径1cmの円環状スリットノズルを用い、巻取速度が1000m/分、ドラフトが670である事以外は実施例1-3と同様の方法で紡糸、熱処理を行なつて得た中空糸を第4表に記載の倍率だけ冷延伸し、緊張を保つたまま190°Cで3分間熱固定した。得られた中空糸膜の気体透過能を第4表に示す。冷延伸倍率を大きくするとピンホールが増加し、分離係数が低下する事が判る。なお、延伸倍率2.5では試料が破断した。また実施例5-3の試料をSEMで観察したところ、中空糸の内表面には細孔が見られたが、外表面には、ほとんど認められなかつた。

第 4 表

番号	延伸 倍率 (—)	外径 (μm)	肉厚 (μm)	分離 係数 (—)	透過 倍率 (注1) (—)
実施例5-1	1.0	150	26	3.6	1
5-2	1.2	150	26	3.6	14
5-3	1.5	145	25	3.3	51
5-4	2.0	135	23	1.2	205
均質膜(注2)	—	150	26	3.6	(基準)

注1:  $P(O_2)/Po(O_2)$

注2: 非多孔均質膜(紡糸工程で得られた未延伸糸)

酸素透過係数 $Po(O_2)=1.34 \times 10^{-9}$   
( $cm(STP) \cdot cm / cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$ )

### 比較例 2

冷延伸工程を、温度-30°C、延伸倍率1.3の条件で行なつた以外は実施例1-3と同じ方法により中空糸膜を調製した。この膜の気体分離性能は $P(O_2)=3.6 \times 10^{-7}$ 、 $P(N_2)=3.6 \times 10^{-7}$  (単位は前出)、 $\alpha(O_2/N_2)=1.0$ 、 $O_2$ 透過速度の向上比270であつた。

分離係数が低く、ピンホールが多数発生している事を示している。なお、冷延伸倍率1.4は、破断のため実現できなかった。

### 実施例 6

メルトインデックス4.5、密度0.96のポリエチレンを直径1cmの円環状スリットダイを用い、自然吸入により空気を導入し、紡糸温度180°C、引

取速度1300m/分、ドラフト830の条件で紡糸した。この時、温度20℃、風速1m/秒の横風によりノズル下5cm~10cmの範囲を弱く冷却した。得られた未延伸中空糸の寸法は外径40 $\mu$ m、肉厚6.9 $\mu$ mであつた。この未延伸中空糸を80℃の熱風恒温槽中、滞留時間10秒で連続的に熱処理した後、20℃に於て、延伸区間50mm、延伸速度50%/秒、延伸倍率1.4にて冷延伸を行ない、その後、連続的に、100℃の熱風恒温槽中に10秒間滞留させ熱固定を行なつた。得られた中空糸膜は、みかけのO<sub>2</sub>透過係数 $1.8 \times 10^{-9}$ 、みかけのN<sub>2</sub>透過係数 $7.2 \times 10^{-10}$ (単位は前出)、分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$  2.5、O<sub>2</sub>透過速度の向上比18であつた。

#### 実施例 7

実施例1-3と同じ方法により紡糸した未延伸中空糸を、180℃にて30秒間、連続的に定長条件で熱処理し、室温下、延伸速度50%/秒にて連続的に20%の冷延伸を行なつた後直ちに、温度180℃、延伸速度100%/秒の条件で、冷延伸前の長さに対して100%まで熱延伸を加え、そのまま180℃に1秒間保つた。得られた中空糸膜は外径49 $\mu$ m、肉厚9.5 $\mu$ mであり、みかけの気体透過係

数 $P(O_2)=1.9 \times 10^{-7}$ 、 $P(N_2)=1.2 \times 10^{-7}$ (単位は前出)、分離係数 $\alpha(O_2/N_2)=1.6$ 、 $P(O_2)/P_0(O_2)=145$ なる気体分離性能を有していた。これらの値を用い、膜が両表面にあり、有効薄膜面積が50%と仮定して非多孔薄膜層の厚さを計算すると一層が約300Åと非常に薄いものである事が判る。

#### 実施例 8

メルトインデックス3.5、密度0.91のポリプロピレンを温度240℃にて、巾20cmのTダイより熔融押し出し、スリット出口から5cmの位置を風速50cm/秒のエアナイフで軽く冷却し、引取速度15m/min、ドラフト140で巻取る事により厚さ25 $\mu$ mのフィルムを得た。このフィルムを、100℃の納風恒温槽中、滞留時間10秒で連続的に熱処理した後、23℃にて延伸区間50mm、延伸速度50%/秒、延伸倍率1.4にて冷延伸を行ない、その後連続的に、120℃の熱風恒温槽中に10秒間滞留させる事により熱固定を行なつた。得られたフィルムはみかけのO<sub>2</sub>透過係数 $2.2 \times 10^{-9}$ 、N<sub>2</sub>透過係数 $1.2 \times 10^{-9}$ (単位は前出)、分離係数 $\alpha(O_2/N_2)=1.9$ であり、O<sub>2</sub>透過速度の向上率にして22倍となる。